



TITLE:

ナノコンポジットゲル:有機/無機 ネットワーク構築によるヒドロゲ ルの物性革新(<特集>ゲル研究の新 展開)

AUTHOR(S):

原口, 和敏

CITATION:

原口, 和敏. ナノコンポジットゲル:有機/無機ネットワーク構築による
ヒドロゲルの物性革新(<特集>ゲル研究の新展開). 物性研究 2010, 93(5):
558-568

ISSUE DATE:

2010-02-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/169247>

RIGHT:

ナノコンポジットゲル ー有機／無機ネットワーク構築によるヒドロゲルの物性革新ー

原口和敏

(財)川村理化学研究所 材料化学研究室

1. はじめに

高分子ヒドロゲルは、親水性高分子が三次元網目（ネットワーク）を形成し、その空隙を水で充填した構造を有する。通常、ゲル成分の9割以上は水であり、1割に満たない質量の高分子ネットワークが水和された状態でこの水を安定的に保持している。媒体である水は変形に対して抗張力を持たないため、高分子ヒドロゲルの力学物性は水和された高分子ネットワークの構造と性質により一義的に決定される。従って、ゲルの力学物性を革新するには、それを可能とする新たなネットワーク構造の設計がポイントとなる。また、ヒドロゲルの機能性（例：環境変化に対する応答性）向上においても、高分子鎖を出来るだけ非束縛状態において機能を発現させるようなネットワークの構築が求められる。本稿では、温度応答性ゲルとして最も代表的なポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）（PNIPA）ヒドロゲルを対象とし、有機高分子（PNIPA）と無機クレイ（ヘクトライト）をナノレベルで複合化して得られる特異的な「有機／無機ネットワーク構造」、及びそれにより発現するヒドロゲル（ナノコンポジットゲル：NCゲル）¹⁻⁴⁾の革新的な物性について概説する。

まず、従来用いられてきた、有機架橋剤（Organic crosslinker）でPNIPAをランダムに架橋して得られる、脆弱な化学架橋型ヒドロゲル（ORゲル）と、驚異的な力学物性を示すNCゲルの例を図1に示す。注目すべきは、これらPNIPAヒドロゲル（ORゲルとNCゲル）は、架橋剤を除くと全く同じ（水および高分子）組成であること。即ち、高分子ネットワーク構造の変化（化学架橋ネットワーク→有機／無機ネットワーク）だけで図1のような大きな違いが発現していることである。

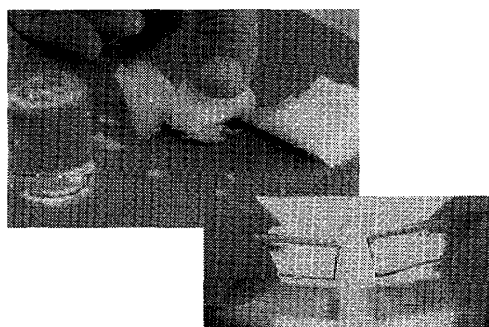


図 1a OR ゲル

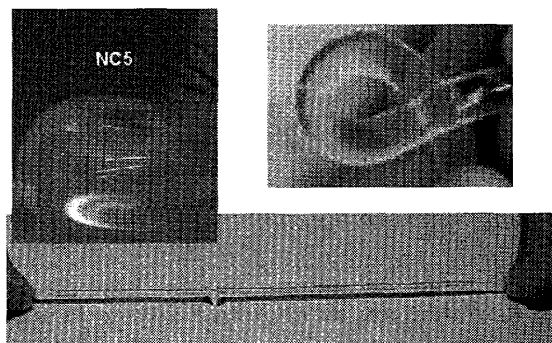


図 1b NC ゲル

2. 化学架橋ネットワークと有機／無機ネットワーク

分子量が大きい場合、高濃度の高分子溶液は、絡み合いにより粘調なゲル状物質（以後、LR と略す）となる。濃度 1M（約 10wt%）、推定分子量 (M_w) 6×10^6 の PNIPA-LR の延伸試験（変形速度： 2.86 min^{-1} ）での応力-歪み曲線を図 2a の LR に示す⁵⁾。絡み合い以外の架橋点がなく、且つ、十分に水和されているため高分子鎖間相互作用も小さいことから、PNIPA 鎖は延伸により非常に小さい力で引きずり出されていき、約 3000% 近くまで変形する。この時の応力は 1000% 変形に対して 0.5kPa 程度であり、これが上記濃度、変形速度での絡み合いのある PNIPA 鎖の担う応力と推定される。

このゲル状物質に共有結合による化学架橋点を少しずつ導入した場合（OR0.001～3 ゲル：数字は架橋剤濃度（モノマーに対するモル%））の応力-歪み曲線を図 2a に示す。ゲルの透明性から、この架橋剤濃度範囲（ ≤ 3 モル%）

では架橋点は系全体にランダムに分布していると推定された。架橋点導入により

延伸変形に対して力を担う点が増すことから、弾性率や強度が増加すると期待される。しかし、図 2a に示すように、架橋密度の増加と共に破断伸度が急激に低下し、強度は（弾性率の増加にも係わらず）殆ど増加せず小さいままで推移した。以上の結果は、ガンマ線照射により架橋点を導入した場合も同様であった。従って、通常の OR ゲルでは、架橋度合いを変化させても小さい強度（ $\leq 10\text{kPa}$ ）しか得られないと結論される。このことは、多数の架橋点をランダムに形成させたネットワークモデル（図 2a 挿入図）から容易に理解される。即ち、通常用いられる OR1～3 ゲルでは、架橋点間分子量が小さく、且つ、広い分布を有するため、小さい伸びにおいて、鎖長の短い架橋鎖から、順次、伸びきり鎖状態となり、応力集中によって次々と切断されていく結果、低応力・小歪みで一気にゲルの破断が進行する¹⁾（図 1 a）。図 2a において OR ゲルの破断強度が架橋剤濃度によらず殆ど同じであることは、応力の集中メカニズムと力を担う分子鎖数が、架橋密度に殆どよらないことを示唆している。

これに対して、PNIPA-LR に層状剥離したディスク状の粘土鉱物（クレイ）ナノ粒子（直径 30nm, 厚み 1nm）を in-situ 重合により少しずつ導入した場合の応力-歪み曲線変化を図

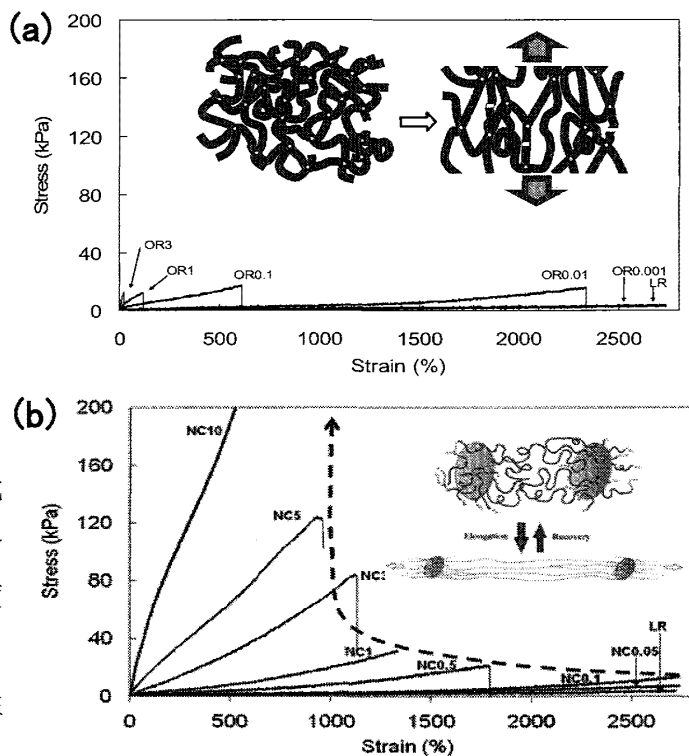


図 2 (a)OR ゲル(化学架橋) 及び (b)NC ゲル(クレイ架橋) の応力-歪み曲線（架橋剤濃度依存性）⁵⁾

2b に示す。クレイ濃度 (C_{clay}) が少ない領域では、OR ゲルの場合と同様に、弾性率の少しの増加と共に破断伸びが急激に低下していく。しかし、 C_{clay} がある臨界濃度 ($\approx 1 \text{ mol}\% : 0.76 \text{ wt}\%$) を超えた点から破断伸びの低下は無くなり、高い破断伸び (1000%) を維持したまま、 C_{clay} と共に弾性率・強度が大きく増加していくことが明らかとなった。このことは、クレイナノ粒子が PNIPA 鎖の架橋点として働いていること、且つ、形成される PNIPA/クレイネットワークが従来の化学架橋ネットワークと全く異なるものであることを示唆している。 C_{clay} を 5~25 モル%まで変化させた場合の応力-歪み曲線を図 3a に、OR1 ゲルと比較した場合の破壊エネルギー変化を図 3b に示す⁶⁾。OR ゲルでは (架橋剤濃度によらず) 10kPa に満たない破断強度が 100 倍以上の 1MPa を超える値となり、破壊エネルギー (\propto 図 3a の応力-歪曲線の下面積) は OR ゲルの 3000 倍以上に達する^{4,6)}。

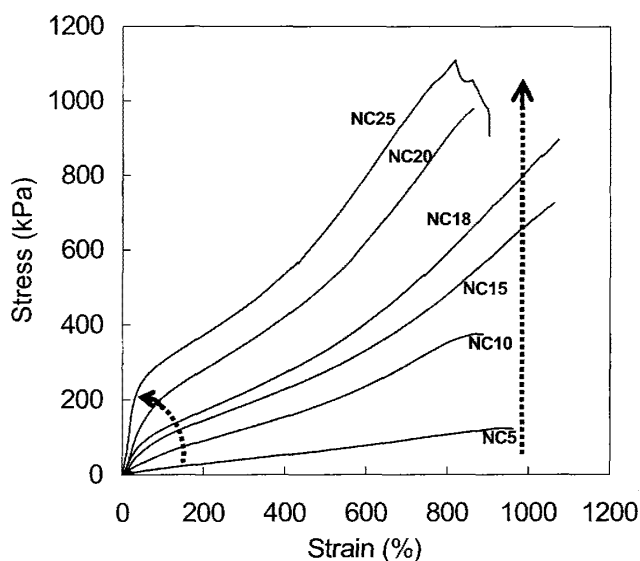


図 3(a) クレイ濃度($= n \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)の異なる NC n ゲルの応力-歪み曲線⁶⁾

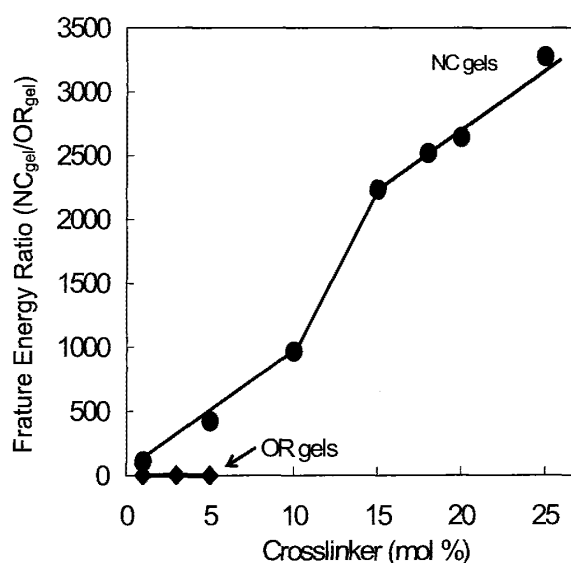


図 3(b) 延伸試験での破壊エネルギー比 (NC n ゲル/OR1 ゲル)⁶⁾

一般の高分子材料 (固体) で観測される応力-歪み曲線と比較すると図 3a の結果は極めて特異的である。通常、高分子は、分子鎖の配向、剛直成分の導入、 $\mu\text{m} \sim \text{nm}$ レベルの無機強化剤との複合などによって、いずれも弾性率が増加するが同時に破断伸びは低下する。加硫ゴムの場合も、架橋密度の増加につれて破断伸びが連続的に低下すること (強度は極大をとった後、低下すること) が知られている。OR ゲルの場合も同様に、OR1→OR3 で弾性率の増加と共に破断伸びが更に低下する。逆に言うと、破断伸びを大きく一定に保ったまま、弾性率 (および破断強度) を変化させることは非常に困難なことであった。なぜ有機 (PNIPA)/無機 (clay) ネットワークからなる NC ゲルではそれが可能となったのか、次節では有機/無機ネットワーク構造の実像に迫る。

3. 有機／無機ネットワーク構造

NC ゲルを構成する有機／無機ネットワークの構造は、種々の分析的手段および力学試験や膨潤試験などにより解析される。得られた有機／無機ネットワーク構造モデルを図 4 に示す^{1,3,6-9}。ここでは、層状剥離した板状クレイナノ粒子が水媒体中に均一に分散し、高分子に対する超多官能架橋剤として働いている。その結果、隣接するクレイ層間を多数の高分子鎖がランダムコンフォメーションを取りながらリンクしている。なお、高分子鎖には、片末端自由なグラフト鎖 (g_1) やループ鎖 (g_2) が含まれると推定されるが、クレイに結合していない線状高分子 (の溶出) は観測されなかった。

上記モデル構造において、層状剥離したクレイが均一分散していることは、NC 乾燥ゲルの X 線回折やその超箔切片の透過型電子顕微鏡観察により確認された¹⁻³。また、層間を結ぶ高分子鎖が (末架橋鎖と同じ) 屈曲鎖形態をとっていることは、乾燥ゲルにおける PNIPA のガラス転移温度 (T_g) 測定により確認された²⁾。即ち、架橋密度の増加に伴う分子束縛によって OR ゲル中の PNIPA は T_g が増加していくのに対して、NC ゲル中の PNIPA は C_{clay} によらず線状高分子と同じ値を示した。また、一枚のクレイに結合している架橋高分子鎖数は、応力-歪み曲線を古典的ゴム弾性理論¹⁰⁾に基づき解析することで求められ、ポリマー濃度 = 1M、 $C_{\text{clay}} = 1 \sim 7$ モル%において、十数本から百数十本であると計算された³⁾。即ち、クレイ表面は超多官能性を有し、高分子鎖はクレイ表面において面架橋していると結論された。更に、NC ゲル全体

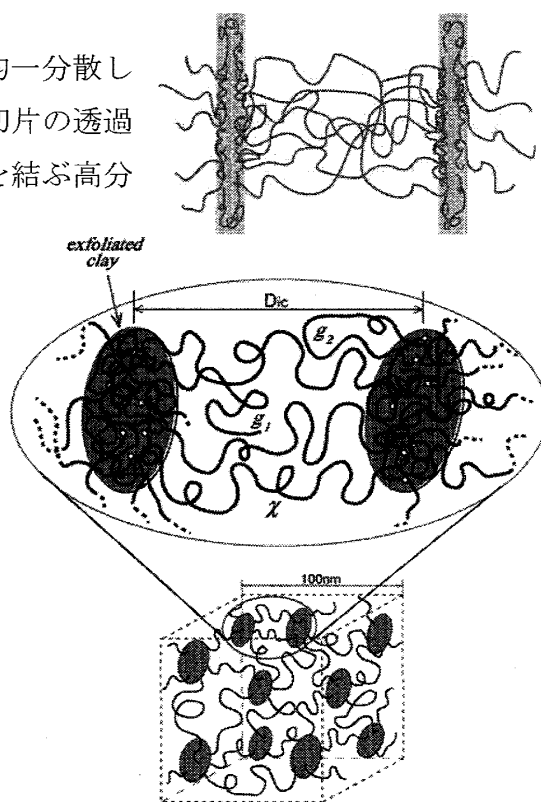


図 4 有機／無機ネットワーク構造

の架橋密度は、水中での平衡膨潤度を Flory-Rehner 理論¹¹⁾に適用することで求められる。その結果、ネットワーク密度は、OR ゲルの約数分の一から十分の一であり^{5,12)}、NC ゲルは相対的に少ない架橋点を図 4 のように効果的に配置することにより、優れた物性を発現していると結論された。

クレイ表面と PNIPA 鎖の結合に関しては、非共有結合であり、恐らく、クレイ表面の Si-O-Si または Si-OH と PNIPA のアミド結合との水素結合を主体としたものであることが、溶解性試験や赤外線吸収スペクトル (FTIR) 測定の結果から推定された⁷⁾。また、NC 乾燥ゲルと PNIPA の FTIR では、クレイの存在によって PNIPA の特性ピークに何一つ変化が見られないことから、クレイ/PNIPA 間の水素結合の強さは PNIPA 同士のそれと同程度であると推定された。一方、NC ゲルの動的光散乱や小角中性子散乱 (SANS) 測定によって、

NC ゲルにおける構造均一性やクレイと PNIPA 鎖の結合状態が明らかとなった^{13,8)}。特に、中性子散乱長の異なる、即ち、 D_2O/H_2O 比の異なる NC ゲルを用いたコントラストバリエーション法 SANS 測定によって、クレイと PNIPA 鎖の高次構造および相互作用が解析され、板状クレイの周囲に約 1 nm 厚のポリマー凝集相があること (図 4 上図) が示された⁸⁾。このことは、クレイ層表面において多数の PNIPA 鎖がグラフトしているという重合機構からの推定と一致し、有機/無機ネットワークが力学変形に対する強い抗張力を発揮する原因の一つと考えられた。

有機/無機ネットワークを構成する高分子 (PNIPA) の特性についても、多くのことが明らかになりつつある。要点のみを記すと、ネットワークを構成する PNIPA 鎖は分子量 (M_w) が約 5.5×10^6 と非常に大きく、且つ、NC ゲルの C_{clay} によらずほぼ一定であった¹⁴⁾。このことは、 C_{clay} 変化により NC ゲルの力学物性や膨潤性が大きく変化することと比べて、やや驚くべき結果であった。逆にいうと、NC ゲルの合成過程 (in-situ 重合) において、クレイの均一分散をナノレベルで保ちながら、且つ、PNIPA の分子量を非常に高く維持したままで、 C_{clay} の異なる NC ゲルが合成出来ていることが、性状の全く異なる (プリンのように柔らかい～硬質ゴムより硬い) NC ゲル⁴⁾が力学的タフネスを維持したまま得られる理由と考察される。In-situ 重合におけるクレイの果たす特異的な役割、他の無機ナノ粒子を用いた場合のネットワーク構築可能性などについては、後節 (5 節) でもう少し説明する。その前に、かかる有機/無機ネットワークの変形について考える。

4. 有機/無機ネットワークの変形

NC ゲルを微小変形させた時のネットワークの挙動は、動的粘弾性測定により調べられる。その結果、広い周波数範囲 ($\omega = 10^{-1} \sim 10^2 \text{ rad}^{-1}$) において、 G' (貯蔵弾性率) $> G''$ (損失弾性率)、且つ、 $G' \propto \omega^0$ 、 $G'' \propto \omega^0$ であることが観測された⁵⁾。 G' が平坦であることは、この時間スケール (周波数範囲) において粘弾性緩和を示さないこと、また、 $\tan \delta (= G''/G')$ が 0.1 に近いことは、変形に対して比較的高い粘性項を有することを意味する。微小変形に対する動的挙動では、有機/無機ネットワークと化学架橋ネットワークに大きな違いは見られなかった。

一方、大変形に対しては、2 節で述べたように、NC ゲルは OR ゲルと非常に異なる性質 (大きく、且つ、可逆的な伸縮性) を示す。このことは、図 4 (拡大図) に示すように、有機/無機ネットワークが、隣接するクレイ層間を多数の屈曲高分子鎖で結合した、いわば分子レベルでの「マイクロエクspanダー」を基本ユニットとしていることから説明される。即ち、クレイ層間の PNIPA 鎖は延伸により伸びきり鎖に近い状態まで伸張され、脱応力されると、高分子鎖のエントロピー弾性により元の状態まで戻る性質を有する (図 2b 挿入図)。NC ゲルの応力-歪み曲線は、ゴムの場合と同様、初期はガウス鎖で、延伸度が大きな領域では伸

張したランジェバン鎖であらわされる。

NC ゲルは、200~300%までの延伸においては、ヒステリシスのない弾性的な変形挙動を示す。しかし、当然のことながら、有機／無機ネットワークは（特定の架橋点間分子量と強固な架橋点からなる）理想網目ではないため、一定以上の大変形およびそれからの回復においては強い粘弾性を示し、特に、変形に伴う応力が大きい場合は永久歪みが観測される。 C_{clay} の異なる NC ゲルに対して、900%まで延伸後の残留歪みの回復挙動をまとめた結果を図 5 に示す⁶⁾。NC ゲルの大変形挙動は、図 5 挿入図に示す力学四要素モデルにより説明される。伸びが小さい場合は弾性的な（直列スプリングの）変形、伸びが大きくなってくると時間依存性をもった（Voigt モデルによる）粘弾的な変形、延伸に伴う応力が大きく、また時間が長いと（ダッシュポット変形に相当する）永久歪みが現れる。図 5 の測定条件下で永久歪みが現れる臨界クレイ濃度 (C^*_{clay}) として $10\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ が得られた。即ち、この C^*_{clay} 以下の NC ゲルでは大変形歪みのほとんどが（時間に依存しつつも）回復するが、 C^*_{clay} 以上では永久歪みが観測され始める。四要素モデルの数値は、延伸回復、緩和、クリープを含む詳細な力学試験で解析される（評価中）。

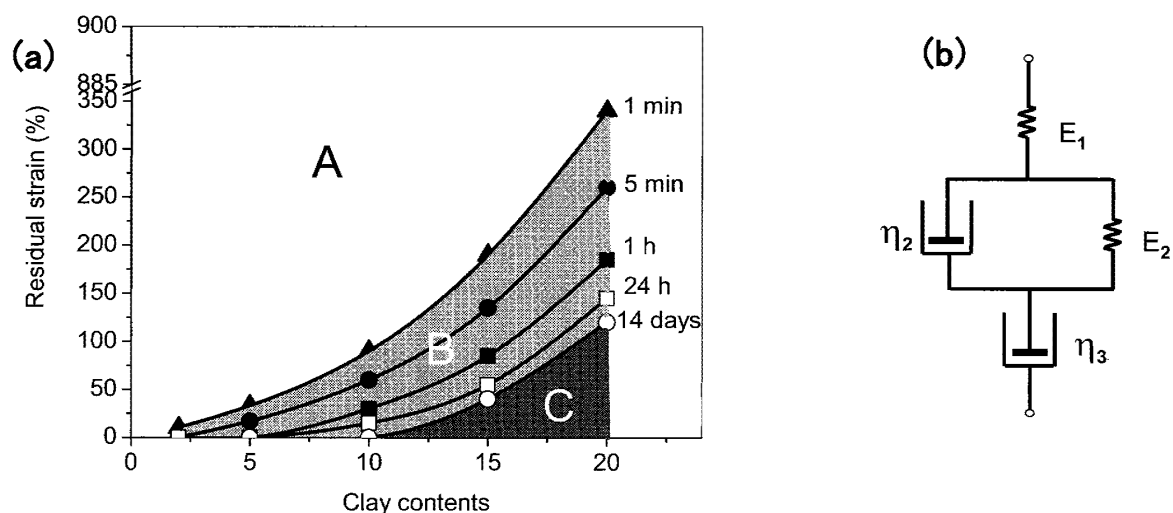


図 5 (a) 900%まで延伸後の残留歪み (A:急速回復、B:遅延回復、C:永久歪) ⁶⁾

(b) 力学四要素モデル

C^*_{clay} 前後でのネットワーク変形挙動の違いは、NC ゲルの再延伸試験における物性変化でも明確に観察された⁶⁾。NC ゲルの延伸および再延伸における強度、弾性率の C_{clay} 依存性を図 6 に示す。注目すべきは、初期歪み (10~50%) と中歪み (100~200%) での弾性率 (E_{10-50} 、 $E_{100-200}$) の大小関係が初回延伸と再延伸で逆転することであり、特に C^*_{clay} 以上の NC ゲルで顕著に見られる (図 6b)。また、 $C_{\text{clay}} > C^*_{\text{clay}}$ の NC ゲルでは、延伸により高分子鎖およびクレイの半永久的な配向が生じるため、通常の熱可塑性高分子材料と同様に、延伸処理によって弾性率と共に強度も増加（破断伸びは低下）した配向材料（強度は最大 3 MPa）が得られる (図 6a)。

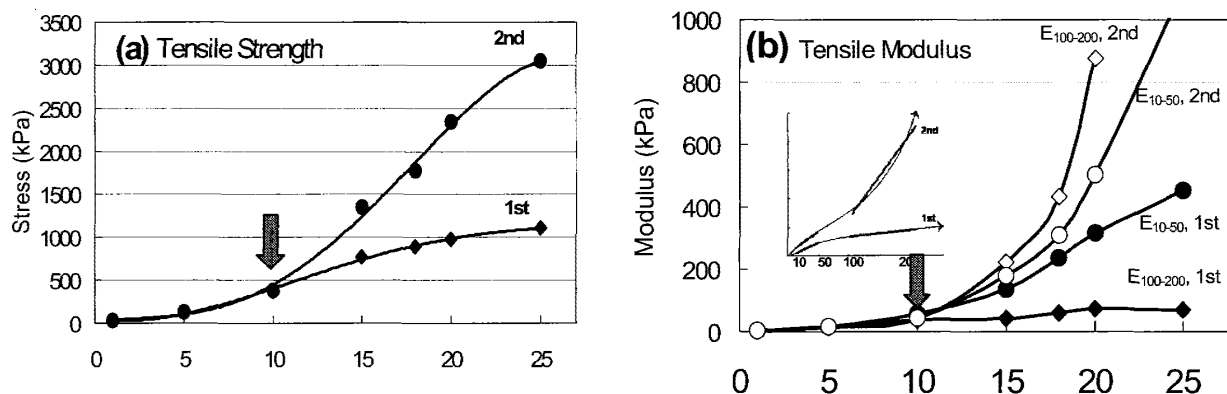


図6 NCn ゲルの延伸(1st)および再延伸(2nd)の物性変化⁶⁾ (a) 強度、(b) 弾性率

NC ゲルでは、(力学物性以外の) 他の物性も C^*_{clay} 前後で顕著に変化する場合が多い。例えば、PNIPA の下限臨界共溶温度 (LCST) での Coil-Globule 転移に伴うゲル体積や透明性変化は、ネットワーク中のクレイナノ粒子により大きく影響され、 C^*_{clay} 以上の NC ゲルでは 50°C ($>\text{LCST}$) の水中でも透明性が変化しなくなり、また、ゲル体積も (収縮せず) 膨潤することなどが明らかとなった^{4,12)}。一方、水を主成分とする高分子ゲルは一般に光学的等方性であり、NC ゲルも同様であるが、 C^*_{clay} 以上の高クレイ含有 NC ゲルになると未延伸状態でも光学異方性が発現するようになる⁶⁾。このように、有機/無機ネットワークの静的および動的性質はそのクレイ濃度に大きく依存し、ゲルの性質の多くが臨界クレイ濃度を境として変化する。この C^*_{clay} は、モデル的には、アスペクト比の大きなクレイナノ粒子がお互い影響しないネットワーク中に存在できる最大密度に相当すると計算された¹²⁾。

NC ゲルの伸張に伴う有機/無機ネットワークの変形挙動の詳細は、NC ゲルの光学異方性測定から調べられる。未延伸状態で光学的等方性である NC ゲルも延伸状態では光学異方性が発現する。しかし、延伸中の NC ゲルの複屈折は、正であったり、

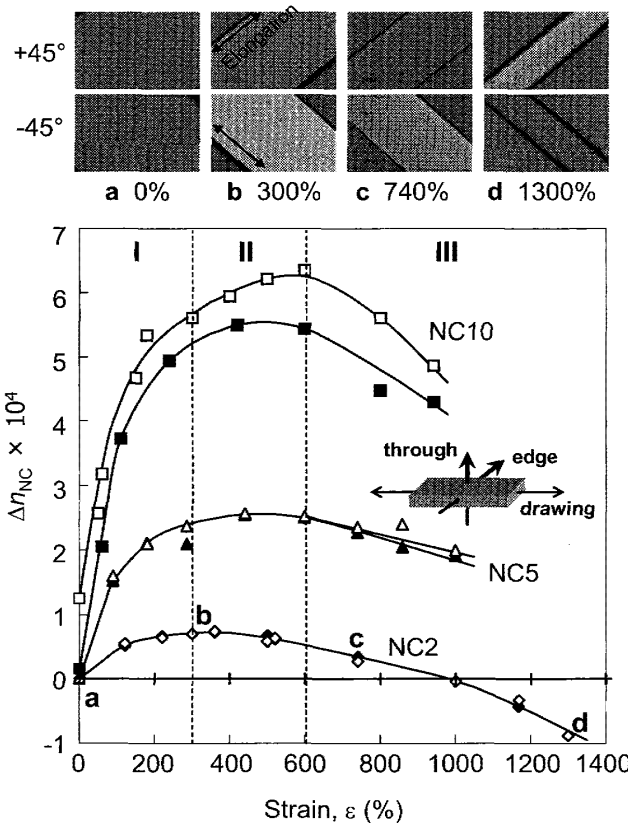


図7 NCn ゲルの延伸における複屈折変化¹⁵⁾

負であったりする現象が観測された。延伸における光学異方性変化を詳細解析した結果、NC ゲルは、伸びの増加に伴い複屈折が正に急速に増大し、300 ~ 500%付近で極大をとった後、

低下していき負の複屈折を示すこと、また、 C_{clay} の増加によりこの傾向がより顕著になることが明らかとなった¹⁵⁾ (図 7)。これらの結果から、延伸に伴い、ネットワークの高分子鎖が伸びにほぼ比例して徐々に伸張されること、クレイは延伸初期に延伸方向に強く配向され、複屈折極大付近でほぼ配向を終えること、更に、 $C_{\text{clay}}^* \geq C_{\text{clay}}$ の高クレイ含有 NC ゲルでは延伸時にクレイの一部が面配向することなどが明らかとなった。

有機／無機ネットワークの変形挙動は、上で述べてきたクレイ濃度以外の因子によっても大きく変化する。例えば、ネットワークを構成するポリマー濃度 (C_{NIPA}) および含水率 ($R_{\text{H}_2\text{O}}$)、また、化学架橋点の少量導入や官能基の導入によるネットワーク変性などによって、NC ゲルの力学物性はさらに広範囲に制御される。 C_{NIPA} 変化においては、ネットワークを形成する (即ち、クレイ間を連結する) に足る最小の臨界 C_{NIPA} (NC2.5 ゲルにおいて約 0.5M) が存在すること、それ以下では、 C_{NIPA} と共に破断伸びが主に増加し、それ以上ではクレイ間を結合する高分子鎖数が増加することにより、(破断伸びを高く維持したまま) 弾性率および強度が増加することが明らかとなった³⁾。 $R_{\text{H}_2\text{O}}$ の変化においては、含水率の増減と共に高分子鎖の水和および鎖間およびクレイ間相互作用が変化し、その結果、応力-歪み曲線が大きく変化し、エラストマーの測定温度変化によるものと同様な破損包絡線が得られた⁹⁾ (図 8)。両者の比較から、変化の機構は異なるが、含水率の低下はエラストマーにおける温度低下に類似することが示された。一方、化学架橋導入による変性ネットワークでは、クレイ架橋と化学架橋がミクロ構造を形成する結果、NC ゲルの圧縮物性制御範囲が従来の NC ゲルより大きく拡大された¹⁶⁾。また、有機／無機ネットワークと官能基含有高分子とのセミ IPN (Inter-Penetrating Network) 構造構築により、力学物性を維持したままで新たな機能性導入が行えた¹⁷⁾。

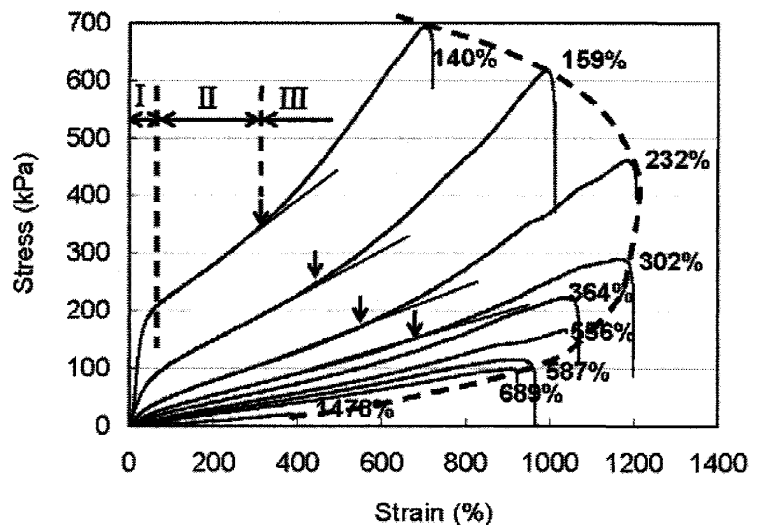


図 8 含水率の異なる NC ゲルの応力-歪み曲線⁹⁾

5. 有機／無機ネットワーク構造の形成機構

最後に、有機／無機ネットワーク構造がどのようにして重合過程で形成されているのかについて取り上げる。NC ゲルは、合成方法がシンプル (均一な混合反応液を室温で保持するだけ) なのに、得られたヒドロゲルが極めて優れた物性を有することから、そのネットワーク形成プロセスの解明は非常に重要である。ここでは紙面の都合上、NC ゲルのネットワーク

構築機構の要点だけを述べる（詳細は原著⁷⁾参照）。図9aに反応溶液とその重合過程におけるネットワーク形成モデルを示す。反応溶液では、層状剥離した板状クレイ（ナノ粒子）が水中で均一分散し、モノマーがそれを安定化するように作用すると共に、開始剤および触媒がイオン相互作用によりクレイ表面近傍に存在する（(a)→(b)）。熱により、クレイ層表面または近傍から重合が開始し（c）、クレイに多数のポリマー鎖がグラフトしたクレイーブラシ粒子の形成（d）を経て、最終的に、クレイ層間を高分子鎖が多数リンクした有機／無機ネットワーク（e）が形成される。（a）→（b）の反応液調製における溶液構造は、クレイ水分散液粘度の時間変化に対する各成分の添加効果などにより、また（c）→（d）におけるクレイーブラシ粒子の形成は、反応過程での光透過率のダイナミックな変化（図9b）から導かれ、少量モノマーを用いた場合の反応生成物のX線測定などからも支持された。有機架橋ゲル（ORゲル）、線状高分子溶液（LR）シリカ含有PNIPAゲルなどでは、架橋剤以外、全く同一の組成・反応条件であるにもかかわらず、光透過率の変化は一切観測されなかった（図9b）。

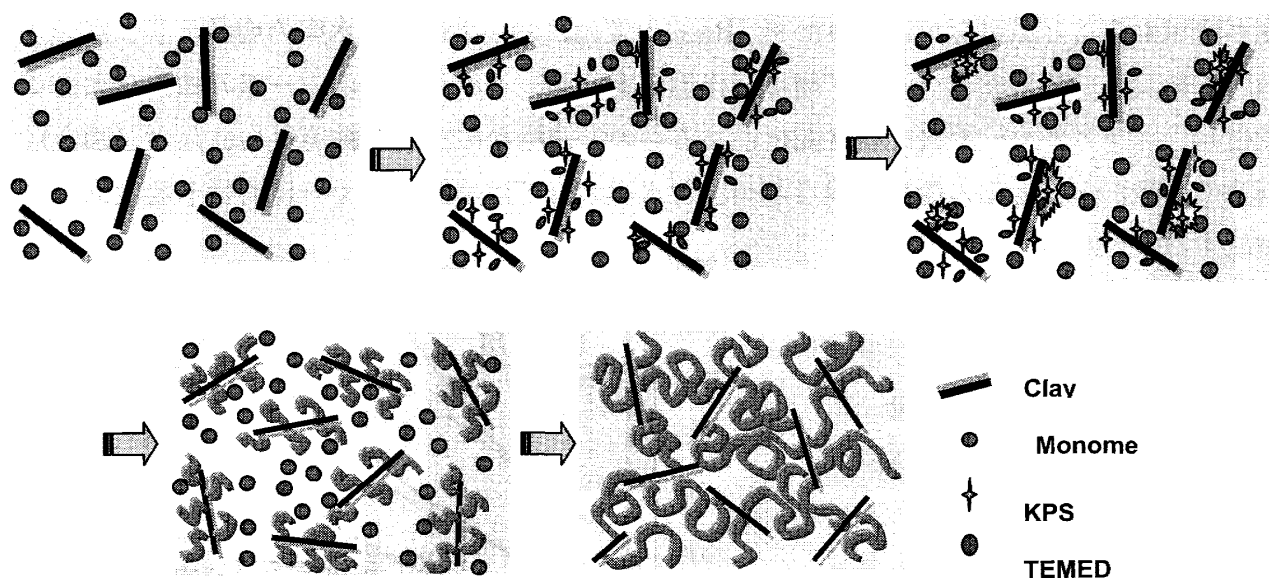


図9 (a) 有機／無機ネットワーク形成機構⁷⁾

NCゲルのネットワーク構造を形成するための必須条件は次の(i)～(iii)にまとめられる。(i)ナノ粒子が媒体中に均一に安定して分散する。(ii)ナノ粒子が高分子の超多官能架橋剤として働く。(iii)ナノ粒子間を多数本の柔軟な高分子鎖で結合する。これらを満足しないと効果的な有機／無機ネットワークが形成されず、優れた物性を有するNCゲルが得られない。例えば、約300 nm径の天然産モンモリロナイト（クニピアF精製物）を用いて調製したNCゲルは、小サイズの合成ヘクトライト（ラポナイトXLG：30nm径）

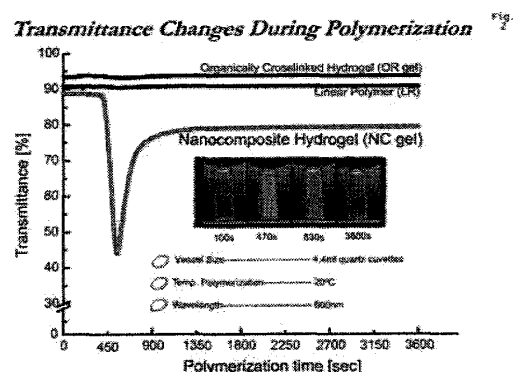


図9 (b) NCゲル及びPNIPA重合過程での光透過率変化

を用いた NC ゲルより低い力学物性しか示さない¹⁸⁾。つまり、クレイは補強剤としてではなく、ネットワーク構成因子（超多官能架橋剤）として働いているので、一定以上に大きなサイズである必要はない。逆に、層状剥離が不十分だったり、分散途中でゲル化したりして(i)が不十分となる欠点が現れてくる。一方、クレイの化学的変性によってもゲルの応力-歪曲線は大きく変化する¹⁸⁾。表面フッ素変性や分散剤含有によって、(ii)が不十分となり、弾性率や強度の低下が見られる。ここで、ほとんど(ii)の働きがない場合（例：無機セピオライト、チタニアナノ粒子、カーボンナノチューブなど）は、弾性率や強度の向上は殆ど無く、PNIPA-LR を延伸した場合と同じ程度である。(iii)については、柔軟でない高分子鎖を用いるとゲルの（エントロピー弾性による）伸縮性は失われる。PNIPA は高いガラス転移温度 ($T_g = 142^\circ\text{C}$) を有するが、水分子によって十分に可塑化（水和）されて柔軟な高分子鎖として働いているため、NC ゲルは常温でもその柔軟さを保たれる。もし、この水和状態をなくすと NC ゲルは延伸性の全くない、脆いクレイ充填ナノコンポジット材料となる⁹⁾。

クレイが in-situ ラジカル重合において果たす役割も徐々に明らかになりつつある。例えば、水系でレドックス開始剤を用いて重合した 1M の PNIPA は、自己架橋反応によりゲルを形成するが、クレイナノ粒子を共存させることで PNIPA の分子量を低下させることなく、この自己架橋反応を抑制できることが明らかとなった¹⁹⁾。また、光重合反応によって有機／無機ネットワーク構築が可能なことも明らかになりつつある²⁰⁾。

6. おわりに.

本稿では、NC ゲルにおける有機／無機ネットワーク構造と力学物性に焦点をあてて論述したが、NC ゲルは、従来の OR ゲルでは見られない数多くの新しい特性を示すことが見出されている。例えば、表面の超疎水性とその変化^{21a,b)}、ゲル表面の特異的な滑り摩擦挙動^{21c)}、ゲル表面での細胞培養と温度応答による酵素処理無しでの剥離^{21d)}、Coil-globule 転移に基づく応力の発現^{21e)}など。いずれも有機／無機ネットワーク構造に基づき発現したものである。このほか、用いる有機および無機成分を拡大させることで、新たな有機／無機ネットワークの形成とそれに基づく新材料創出も行えつつあり²²⁾、有機／無機ネットワークの研究は、まだまだ興味がつきない。

謝辞

本研究の遂行に当たり、(財)川村理化学研究所の李歆軍博士、武久敢研究員、高田哲生博士、村田一高博士らに多大の協力を頂いた。また、SANS 測定は東京大学・柴山充弘教授との共同研究成果である。この場を借りて心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) K. Haraguchi and T. Takehisa, *Adv. Mater.* **14**, 1120 (2002).
- 2) K. Haraguchi, T. Takehisa and S. Fan, *Macromolecules*, **35**, 10162 (2002).
- 3) K. Haraguchi, R. Farnworth, A. Ohbayashi and T. Takehisa, *Macromolecules*, **36**, 5732 (2003).
- 4) K. Haraguchi and H. -J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6500 (2005).
- 5) K. Haraguchi, *Macromol. Symp.*, **256**, 120 (2007).
- 6) K. Haraguchi and H. -J. Li, *Macromolecules*, **39**, 1898 (2006).
- 7) K. Haraguchi, H.-J. Li, K. Matsuda, T. Takehisa and E. Elliot, *Macromolecules*, **38**, 3482 (2005).
- 8) S. Miyazaki, H. Endo, T. Karino, K. Haraguchi and M. Shibayama, *Macromolecules*, **40**, 4287 (2007).
- 9) K. Haraguchi and H. -J. Li, *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.*, **47**, 2328 (2009).
- 10) A. V. Tobolsky, D. W. Carlson, N. Indictor, *J. Polym. Sci.* **54**, 175 (1961).
- 11) P. J. Flory, J. Rehner, *J. Chem. Phys.* **11**, 521 (1943).
- 12) K. Haraguchi, H.-J. Li, L. Song and K. Murata, *Macromolecules*, **40**, 6973 (2007).
- 13) K. Haraguchi, Y. Xu and G. Li, *Macromol. Rapid. Commun.* **31**, in press (2010).
- 14) M. Shibayama, J. Suda, T. Karino, S. Okabe, T. Takehisa, K. Haraguchi, *Macromolecules*, **37**, 9606 (2004).
- 15) K. Murata, and K. Haraguchi, *J. Mater. Chem.* **17**, 3385 (2007).
- 16) K. Haraguchi and L. Song, *Macromolecules*, **40**, 5526 (2007).
- 17) L. Song, M. Zhu, Y. Chen and K. Haraguchi, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 1564 (2008)
- 18) K. Haraguchi, H.-J. Li, *J. Network Polymer, Japan*, **25**, 2 (2004).
- 19) Y. Xu, G. Li and K. Haraguchi, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**, in press (2010).
- 20) K. Haraguchi and T. Takada, to be submitted.
- 21) (a) K. Haraguchi, H.-J. Li, and N. Okumura, *Macromolecules*, **40**, 2299 (2007): (b) K. Haraguchi, H.-J. Li, and L. Song, *J. Colloid & Interface Sci.*, **326**, 41 (2008): (c) K. Haraguchi, and T. Takada, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 1530 (2005): (d) K. Haraguchi, T. Takehisa, and M. Ebato, *Biomacromolecules*, **7**, 3267 (2006): (e) K. Haraguchi, S. Taniguchi, and T. Takehisa, *ChemPhysChem*, **6**, 238 (2005).
- 22) K. Haraguchi, M. Ebato, T. Takehisa, *Adv. Mater.* **18**, 2250 (2006).